

10/57589 2.06.03

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 01 AUG 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 6月13日
Date of Application:

出願番号 特願2002-210287
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2002-210287]

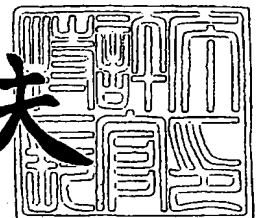
出願人 福井 利信
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 7月18日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P14-9459

【提出日】 平成14年 6月13日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【発明の名称】 球形蓄光性蛍光体粉末及びその製造方法

【請求項の数】 6

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪市北区東天満 2 丁目 9 番 3 号 エルティーアイ株式
 会社内

 【氏名】 福井 利信

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府中央区南本町 2 丁目 2 番 1 4 号

 【氏名】 森井 壽廣

【特許出願人】

 【住所又は居所】 大阪市北区東天満 2 丁目 9 番 3 号 エルティーアイ株式
 会社内

 【氏名又は名称】 福井 利信

【代理人】

 【識別番号】 100088650

 【住所又は居所】 大阪市天王寺区上汐 3 丁目 8 番 1 0 - 8 0 2 号

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 小山 義之

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【書類名】 明細書

【発明の名称】 球形蓄光性蛍光体粉末及びその製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

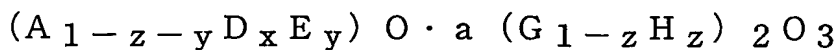
アルカリ土類金属のアルミン酸塩を主成分とし、これにランタノイド金属元素等の遷移金属元素を賦活剤として含む蓄光性蛍光体粉末において、該粉末が球形状粉末であることを特徴とする球形蓄光性蛍光体粉末。

【請求項 2】

該球形状粉末が粒径 $1 \sim 100 \mu$ 以下の微粒子粉末である請求項 1 記載の球形蓄光性蛍光体粉末。

【請求項 3】

該蓄光性蛍光体が一般式



(式中 A はアルカリ土類金属の Mg、Ca、Sr、Ba 及び 2 価の金属 Zn よりなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の元素であり、D は賦活剤 Eu であり、E は共賦活剤であるランタノイドの Dy、Nd、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 及び遷移金属の Mn、Zr、Nb、Ti、Sb、Li、Ge、In、W よりなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の元素であり、G は母結晶体の Al であり、H は母結晶体の B 又は Ga である。又 x、y、z、a はそれぞれ

$$0.0001 < x < 0.5$$

$$0.0001 < y < 0.3$$

$$0.0001 < z < 0.5$$

$$1.5 < a < 3.0$$

の範囲の数である。)

で表される組成を有する請求項 1 又は 2 記載の球形蓄光性蛍光体粉末。

【請求項 4】

予め合成した蓄光性蛍光体粉末、又は蓄光性蛍光体の合成原料を予備反応させて得られる蓄光性蛍光体前駆体粉末を原材料として、該原材料を蓄光性蛍光体の融点以上に加熱した領域を通過させて球状化させる球形蓄光性蛍光体粉末の製造

法。

【請求項 5】

該融点以上に加熱した領域がプラズマ領域である請求項 4 記載の球形蓄光性蛍光体粉末の製造法。

【請求項 6】

該プラズマ領域が非移行式及び移行式の直流プラズマフレーム、高周波加熱プラズマ、アーク加熱等で発生させたプラズマ領域である請求項 5 記載の球形蓄光性蛍光体粉末の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、球形蓄光性蛍光体粉末とその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

蓄光性蛍光体は日光又は他の光源からの光を照射すると、その光エネルギーを蓄え、暗所で長時間にわたり発光することができ、種々の目的に利用しうる材料である。従来の蓄光性蛍光体は殆どが硫黄化合物よりなり、例えば $ZnS : Cu \cdot Co$ 又は $CaS : Co$ 等が用いられており、これらの蓄光性蛍光体粉末は蓄光し、発光することができるが、その発光時間は精々 1～2 時間程度であり、化学的安定に乏しく、耐久性に劣り、劣化し易いため、悪条件下では、数 10 時間で発光能力は急激に低下し、使用寿命が短いという欠点があった。

【0003】

また硫黄化合物径の蓄光性蛍光体粉末に放射性物質を添加したものは長時間自己発光をすることが可能であるが、放射性物質の使用は、人体への放射線障害及び環境汚染のため、国際的にも使用禁止されている。

【0004】

1990 年代初期にアルカリ土類金属のアルミン酸塩を主成分とする蓄光性蛍光体粉末が提案されている。アルカリ土類金属として Eu を用い、これによりアルミン酸を活性化した蓄光性蛍光体は発光強度が高く、発光時間も 24 時間以上

と長く、化学的に安定で、耐光性に優れ、使用寿命も長い等の長所があり、広範囲に使用されている。例えば蛍光インク、蛍光塗料、蛍光プラスチック、蛍光ガラス、蛍光布、装飾製品や低強度光源等に応用されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

上記アルカリ土類金属のアルミン酸塩よりなる蓄光性蛍光体粉末は、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と数種類の必要な原料化合物を混合して 1300°C 以上の高温で反応させて得られる、セラミックス状の非常に高硬度の固体粉末である。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は化学的に極めて安定であり、充分高い温度でなければアルカリ土類金属とは反応せず、高温の反応で初めて単斜晶形のアルミン酸塩を生成し、 Eu_2O_3 のようなランタノイド金属元素よりなる賦活剤が結晶中に導入されて、発光中心及び格子欠陥を形成する。この高硬度の製品は強力な粉碎処理を施さなければ、数 10μ の大きさの粉末とすることができない。

【0006】

しかし粉碎時に生じる結晶の欠陥に賦活エネルギーが吸収され、発光が衰える。粒径が 10μ 以下になると発光の強度が急激に低下し、粒径が 3μ 以下となると、発光が微弱となり、実用に供することが困難となる。オフセット印刷用蛍光インク、電子複写機用蛍光トナー、繊維染色用染料等の用途に蓄光性蛍光体粉末を使用するには、極めて微粒の粉末が必要であり、従来の公知のアルカリ土類金属のアルミン酸塩よりなる蓄光性蛍光体粉末では、充分な発光強度を有する微粒粉末を得ることは不可能であった。

【0007】

一方アルミン酸塩蓄光性蛍光体中で $+2$ と $+3$ 価のイオンが蛍光物質の賦活剤として働く際、全く異なるスペクトルの発光をする。アルカリ土類金属のアルミン酸塩では、 2 価の Eu イオンのみが格子欠陥を形成し得る。蓄光性蛍光体を製造する際に、通常は $+3$ 価の Eu_2O_3 を Eu イオン源として添加、混合して、高温に加熱するが、加熱反応中に $+3$ 価の Eu を $+2$ 価の Eu に還元する必要がある。従ってこの固相反応を還元性雰囲気中で行う必要があり、 $+3$ 価の Eu の $+2$ 価の Eu への還元収率は蓄光性蛍光体の品質を決定する。従来の方法は水素

ガスを約5%含む窒素ガス流中で反応を行い、Euイオンの還元を行っているが、その反応は密閉容器中で行う必要があり、操作が煩雑となり、生産コストが高みまた大量生産が困難であった。

【0008】

そこで本願出願人は、特願平10-185688号（特開2000-1672）において、Euを主賦活剤とするアルカリ土類金属のアルミン酸塩よりなる蓄光性蛍光体として、 $AlCl_3$ 、 $SrCl_2$ 、 $BaCl_2$ 、 Eu_2O_3 、 Dy_2O_3 、 H_3BO_3 を原料として用い、上記塩化物の水溶液とアンモニウムイオンを含む水溶液を混合、反応させて得られた沈澱を乾燥した微粒粉末を還元性雰囲気中で高温で焼成すると、発光強度が高く、発光時間が長い、耐久性にすぐれた、粒子の極めて小さい微粉末状の蓄光性蛍光体を得られることを開示した。

【0009】

一方、蓄光性蛍光体微粉末を、上述したように蛍光インク、蛍光塗料、蛍光プラスチック、蛍光ガラス、蛍光布等に用いる際には、一定の粒度の微粉末が要求されるが、その分級をシャープに行うためには、球形の粒子が好ましく、特に固体蓄光性蛍光体を破碎して得られたものでは、粒度分布の幅の狭い、シャープな分級は不可能である。

【0010】

また合成樹脂に蓄光性蛍光体微粉末を添加して射出成形する場合等には、微粉末の形状が樹脂の加工性に大きな影響を与え、アルミナを主成分とする高硬度の蓄光性蛍光体を粉碎処理して得られた微粉末は、合成樹脂の射出成形機を早期に摩耗するため、使用が困難であり、樹脂に添加して加工性のよい蓄光性蛍光体微粉末が市場で求められている。

【0011】

従って、本発明は発光強度が高く、発光時間が長い、耐久性にすぐれた、粒子の極めて小さく、合成樹脂等に添加しても、加工性を損なうことない、蓄光性蛍光体粉末を提供することを目的とする。

【0012】

更に本発明の他の目的は、極めて簡単な方法で品質の優れた蓄光性蛍光体微粒

粉末を製造する方法を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成すべく、本発明者は鋭意研究を重ねた結果、蓄光性蛍光体粉末又は蓄光性蛍光体原料を高温に加熱して得られる球状蓄光性蛍光体粉末は、蓄光性蛍光体固形物を破碎して得られる粉末に比較して、発光強度が高く、発光時間が長い、耐久性にすぐれ、且つ合成樹脂等に添加しても、その加工性を損なうことが全くないことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0014】

即ち本発明は、アルカリ土類金属のアルミン酸塩を主成分とし、これにランタノイド金属元素等の遷移金属元素を賦活剤として含む蓄光性蛍光体粉末において、該粉末が球形状粉末であることを特徴とする球形蓄光性蛍光体粉末を要旨とする。

【0015】

他の本発明は、予め合成した蓄光性蛍光体粉末、又は蓄光性蛍光体の合成原料を予備反応させて得られる蓄光性蛍光体前駆体粉末を原材料として、該原材料を蓄光性蛍光体の融点以上に加熱した領域を通過させて球状化させる球形蓄光性蛍光体粉末の製造法を要旨とする。

【0016】

【発明の実施の形態】

本発明において、用いる蓄光性蛍光体としては、公知のあらゆる蓄光性蛍光体の固形物を破碎して得られる微粉末を用いることができ、アルカリ土類金属のアルミン酸塩を主成分として、これに各種のランタノイド金属元素等の遷移金属元素を、蓄光と発光発生のための電子軌道のトラップを生成する賦活剤として導入した、あらゆる公知の蓄光性蛍光体を用いることができる。

【0017】

本発明の球形状蓄光性蛍光体微粉末の大きさは、粒径 $1 \sim 100 \mu$ が好ましく、 $1 \sim 3 \mu$ が更に好ましい。粒径 1μ 以下では十分な蓄光、発光性能を発揮することができない。また 100μ 以上では粒径が大き過ぎて、蓄光性蛍光体粉末と

しての用途が限定される。オフセット印刷用蛍光インク、電子複写機用蛍光トナー、繊維染色用染料等の用途に用いるためには、粒径 3μ 以下のものが好ましい。

【0018】

上記の公知の蓄光性蛍光体において、その微粉末を球形状微粉末とすることにより、蓄光性蛍光体として発光性能が向上すると共に、これを合成樹脂や印刷インク等に添加した際にその加工性、作業性を向上させることができる。

【0019】

本発明の球形状蓄光性蛍光体の製造法の製造原料としては、予め蓄光性蛍光体固形物として合成したものを破碎して得られた蓄光性蛍光体微粉末を原材料とすることもできるし、蓄光性蛍光体を合成するために必要な原料を混合し、予備反応させて得られ、未だ蓄光性を有しない、加熱焼成して蓄光性蛍光体を製造する前段階の前駆体を原材料とすることもできる。

【0020】

これらの原材料を、その固体の融点以上に加熱させた領域を通過せしめることにより、これを溶融して球状微粉末とする。融点以上に加熱させた領域は非移行式及び移行式の直流プラズマジェット、高周波加熱プラズマ、アーク加熱、燃焼ガスバーナー等公知の方法により熱プラズマ領域を発生させることにより得られる。

【0021】

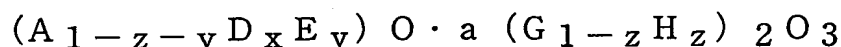
蓄光性蛍光体の成分により、加熱雰囲気還元性雰囲気、酸化性雰囲気、或いは不活性ガス雰囲気に調整する必要がある、それに応じて固体の融点以上に加熱する方法及び加熱ガスを選択する必要がある。例えば酸化性雰囲気が好ましい蓄光性蛍光体の場合は空気プラズマフレーム中で加熱しうる。還元性雰囲気が必要な蓄光性蛍光体の場合は、水素又はアルゴン等の不活性ガスと水素の混合ガスをプラズマガスとして用いることができる。またアルゴン等の不活性ガスのプラズマフレーム中に、蓄光性蛍光体製造の原材料を水素等の還元ガスを含む担体ガスと共に吹き込むことができる。

【0022】

固体の融点以上に加熱させた領域に原料粉末を送入する方法は、上記の如く担体ガス中に原料を流動させ、これにプラズマフレイムを吹き込んで両者を混合する方法、プラズマキャリアーガス中に原料微粉末を混合して移行式プラズマを発生させる方法等公知の粉末のプラズマ加熱法のいずれも用いることが可能である。

【0023】

本発明の球形微粒子状蓄光性蛍光体粉末の蓄光性蛍光体としては、公知の蓄光性蛍光体が全て利用可能であるが、中でもEuを主賦活剤とする下記の一般式のアルカリ土類金属のアルミン酸塩よりなる蓄光性蛍光体が好ましく用いられる。



(式中Aはアルカリ土類金属のMg、Ca、Sr、Ba及び2価の金属Znよりなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素であり、Dは賦活剤Euであり、Eは共賦活剤であるランタノイドのDy、Nd、Ho、Er、Tm、Yb、Lu及び遷移金属のMn、Zr、Nb、Ti、Sb、Li、Ge、In、Wよりなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素であり、Gは母結晶体のAlであり、Hは母結晶体のB又はGaである。又x、y、z、aはそれぞれ

$$0.0001 < x < 0.5$$

$$0.0001 < y < 0.3$$

$$0.0001 < z < 0.5$$

$$1.5 < a < 3.0$$

の範囲の数である。)

【0024】

上記一般式のアルカリ土類金属のアルミン酸塩よりなる球形微粒子状蓄光性蛍光体粉末を製造する場合の一例として、原料は、 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ をAl成分の出発原料とし、 $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ をSr成分の出発原料とし、 $TiCl_3$ をTi成分の出発原料として用い、 Eu_2O_3 、 Dy_2O_3 、 H_3BO_3 をそれぞれEu、Dy、B成分の出発原料として用いる。

【0025】

また構成成分の $SrCl_2$ と $AlCl_3$ のモル比は1:1.5~5、 Eu_2O

3と Dy_2O_3 のモル比は1:1~2、 SrCl_2 と Eu_2O_3 のモル比は1:0.001~0.02、 SrCl_2 と TiCl_3 のモル比は1:0.0001~0.01である。

【0026】

構成成分の Eu_2O_3 、 Dy_2O_3 を水に溶解して溶液Aとし、 H_3BO_3 、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及び TiCl_3 を水に溶解して溶液Bとする。溶液A及びBを混合して、80℃のアンモニウム塩水溶液に注ぎ反応させ、生成した沈澱を濾過、乾燥して合成の前駆体原材料とする。

【0027】

本発明の球形微粒子状蓄光性蛍光体粉末を製造するための製造装置の一例を図1に示す。蓄光性蛍光体微粉末を製造するための加熱領域を発生するために直流によるアルゴンプラズマフレームを用いる。1は直流電源、2はプラズマフレーム、3は担体ガス、4は原材料送入口、5はベンチュリー形の混合器、6はプラズマ加熱反応器、7は分級・捕集器、8は電気集塵器、9は球形状蓄光性蛍光体微粉末である。ベンチュリー形の混合器5のノズル部に前記前駆体原材料をアルゴンと水素の混合ガスよりなる担体ガスと共に送入市、アルゴンガスよりなるプラズマフレーム2と混合する。その高温のプラズマフレーム2内で、水素を含む還元性雰囲気下で原料の前駆体を加熱反応させて、蓄光性蛍光体を微粉末状で合成すると同時に、高温の加熱により熔融して、表面張力により球形状の微粉末とする。

【0028】

プラズマ加熱反応器6を出た微粉末を含むガスは分級・捕集器7に入り3種の粒径に分級、捕集される。更に最小粒径の微粉末を含むガスを電気集塵器8に導き、残りの微粉末を捕集する。

【0029】

次に本発明の蓄光性蛍光体微粒粉末及びその製造方法の実施の形態について、実施例により具体的に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

【0030】

〔実施例〕

$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	269 g
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	683.2 g
TiCl_3	1.01 g
H_3BO_3	30.0 g

をイオン交換水 3000 ml に溶解した水溶液を溶液 A とする。

Eu_2O_3	2.0 g
Dy_2O_3	2.0 g

を塩酸に溶解し、溶液 B とし、これを加熱して過剰の塩酸を蒸発、除去した。溶液 B を溶液 A に注ぎ、攪拌して溶液 C とする。

【0031】

(NH_4) $_2\text{CO}_3$ 540 g をイオン交換水 2000 ml に溶解し、溶液 D とする。溶液 D を 80 どしに加熱し、激しく攪拌しつつ、これに溶液 C を加え、1 時間 80℃ に保った。一旦攪拌した後、静置して放冷した。生じた沈澱を濾過、加熱乾燥、粉碎したのち、これを原料前駆体として、図 1 に示す製造装置の原料送入口 4 にアルゴン-水素混合ガスと共に送入して、混合器 5 でプラズマフレーム 2 中に混合し、プラズマ加熱反応器 6 でプラズマ加熱して、球形微粒子状蓄光性蛍光体粉末 9 を得た。

【0032】

【発明の効果】

本発明の球形微粒子状蓄光性蛍光体粉末は各粒子が球形をなし粒度の揃った微粉末であるため、これを合成樹脂の蓄光性蛍光体着色剤として用いると、極めて加工性、作業性に優れる。

【0033】

本発明の球形微粒子状蓄光性蛍光体粉末の製造法によれば、製造工程が短く、連続生産が可能であり、焼成後の粉碎を必要とせず、低コストで直接品質の安定した、球形状の蓄光性蛍光体微粉末を得ることができる。

【0034】

得られた蓄光性蛍光体微粉末は発光強度が強く、発光時間が長く、耐久性にす

ぐれ、その粒子の極めて小さい球形状微粒粉末の蓄光性蛍光体は、オフセット印刷、インクジェット印刷等の印刷用蛍光インク、電子複写機用蛍光トナー、繊維染色用蛍光染料、合成樹脂ペレット、合成樹脂フィルム、塗料等の蛍光着色剤等の用途に、好適に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

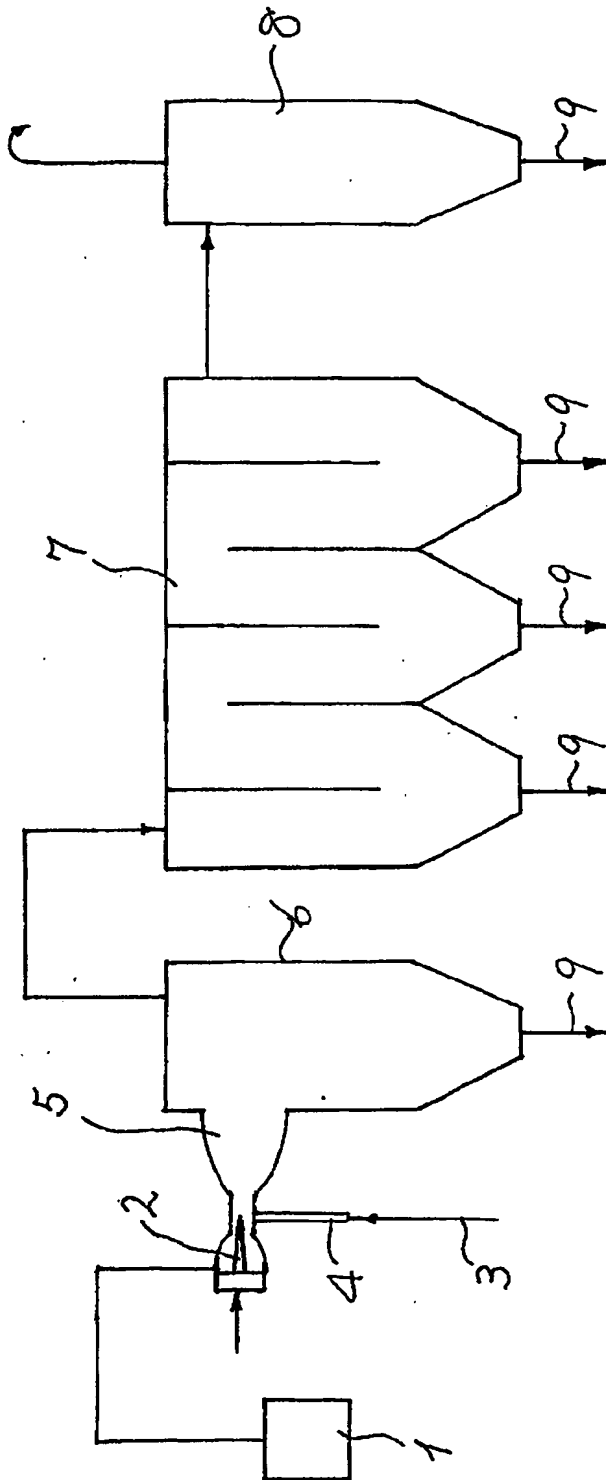
本発明の球形微粒粒子状蓄光性蛍光体粉末の製造装置の一例の概略図である。

【符号の説明】

- 1 直流電源
- 2 プラズマフレーム
- 3 担体ガス
- 4 原材料送入口
- 5 混合器
- 6 プラズマ加熱反応器
- 7 分級・捕集器
- 8 電気集塵器
- 9 球形微粒粒子状蓄光性蛍光体粉末

【書類名】 図面

【図1】



- | | | | |
|---|----------|---|----------------|
| 1 | 直流電源 | 6 | プラズマ加熱反応器 |
| 2 | プラズマフレーム | 7 | 分級・捕集器 |
| 3 | 担体ガス | 8 | 電気集塵器 |
| 4 | 原材料送入口 | 9 | 球形微粒子状蓄光性蛍光体粉末 |
| 5 | 混合器 | | |

【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 発光強度が高く、発光時間が長い、耐久性にすぐれた、粒子の極めて小さく、合成樹脂等に添加しても、加工性を損なうことない、蓄光性蛍光体粉末を提供する。

【構成】 アルカリ土類金属のアルミン酸塩を主成分とし、これにランタノイド金属元素等の遷移金属元素を賦活剤として含む蓄光性蛍光体粉末において、該粉末が球形状粉末であることを特徴とする球形蓄光性蛍光体粉末、並びに、予め合成した蓄光性蛍光体粉末、又は蓄光性蛍光体の合成原料を予備反応させて得られる蓄光性蛍光体前駆体粉末を原材料として、該原材料を蓄光性蛍光体の融点以上に加熱した領域を通過させて球状化させる球形蓄光性蛍光体粉末の製造法。

【選択図】 図 1

【書類名】 手続補正書
【提出日】 平成15年.4月11日
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】

【出願番号】 特願2002-210287

【補正をする者】

【識別番号】 502261196
【氏名又は名称】 福井 利信

【代理人】

【識別番号】 100074332
【弁理士】
【氏名又は名称】 藤本 昇

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 特許願
【補正対象項目名】 発明者
【補正方法】 変更

【補正の内容】

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市北区東天満2丁目9番3号 エルティーアイ株式
会社内

【氏名】 福井 利信

【プルーフの要否】 要

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-210287
受付番号	50300602391
書類名	手続補正書
担当官	金井 邦仁 3072
作成日	平成15年 5月22日

<認定情報・付加情報>

【補正をする者】

【識別番号】

502261196

【住所又は居所】

大阪府寝屋川市石津南町13-14 イーjeeブ
ライトビル イーjeeブライト株式会社内

【氏名又は名称】

福井 利信

【代理人】

申請人

【識別番号】

100074332

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区南船場1丁目15番14号
堺筋稲畑ビル2階 藤本昇特許事務所

【氏名又は名称】

藤本 昇

特願 2002-210287

出願人履歴情報

識別番号

[502261196]

1. 変更年月日 2002年 6月13日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪市北区東天満2丁目9番3号 エルティーアイ株式会社内
氏 名 福井 利信
2. 変更年月日 2003年 4月11日
[変更理由] 住所変更
住 所 大阪府寝屋川市石津南町13-14 イーjeeブライトビル
氏 名 イーjeeブライト株式会社内
福井 利信